

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-277406

(43)Date of publication of application : 02.10.1992

(51)Int.Cl.

H01B 1/16  
C03C 17/04  
C03C 17/06  
C09D 5/24  
H01L 23/12  
H05K 1/09

(21)Application number : 03-037494

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 04.03.1991

(72)Inventor : NAKADA YOSHIKAZU

## (54) COPPER CONDUCTOR PASTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance adhesion strength and enable formation of a micro circuit by containing copper powder of a predetermined particle size at a predetermined ratio.

CONSTITUTION: Copper powder of particle size ranging from 0.3 to 5 $\mu$ m, of 70 to 90weight%, and copper powder of particle size ranging from 5 to 10 $\mu$ m, of 30 to 10weight% are contained in a conductor paste in which copper powder as a conducting particle is dispersed in a vehicle together with a glass frit. The added amount of the glass frit ranges from 2 to 5weight% in relation to 100 weight parts of copper powder. As the vehicle, a material in which a well known acrylic resin or cellulose resin is dissolved in a solvent such as terpineol or the like can be used. A metal oxide, e.g., copper oxide, may be contained in the copper conductor paste so as to prevent the decline of adhesion strength due to aging.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-277406

(43) 公開日 平成4年(1992)10月2日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/16	A	7244-5G		
C 0 3 C 17/04	A	7003-4G		
17/06	A	7003-4G		
C 0 9 D 5/24	P Q W	7211-4 J		
		7352-4 M		
		H 0 1 L 23/12		Q
審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平3-37494

(22) 出願日 平成3年(1991)3月4日

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 中田 好和

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 広瀬 章一

(54) 【発明の名称】 銅導体ペースト

(57) 【要約】

〔目的〕 基板との接着強度が大きい銅厚膜形成用導体ペーストを提供する。

〔構成〕 粒径0.3 ~ 5  $\mu\text{m}$  の銅粉末70~90重量%、粒径5 ~ 10  $\mu\text{m}$  の銅粉末30~10重量%を含む銅導体ペースト。

〔効果〕 接着強度が高く、微細回路の形成が可能となった。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電粒子としての銅粉末を、ガラスフリットと共にビヒクル中に分散して成る導体ペーストであって、該銅粉末が粒径 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 未満の銅粉末が70重量%から90重量%と粒径 $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の銅粉末が30重量%から10重量%とからなることを特徴とする銅導体ペースト。

【請求項2】 銅粉末100重量部に対し2重量部以下の金属酸化物が添加された請求項1記載の銅導体ペースト。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、セラミックス等の絶縁性基板上に銅厚膜の電極および配線パターンを形成させるための銅導体ペーストに関し、さらに詳しくはそのような絶縁性基板に対する接着強度が極めて高い銅厚膜の電極および配線を形成させるための銅導体ペーストに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ガラス、セラミックス等の絶縁性基板上にスクリーン印刷法もしくは直接描画法などで導体ペーストを塗布し焼成することで電極および配線を形成する厚膜技術において、従来のAg/Pd系導体ペーストに代わり、抵抗・誘電率がともに低いため微細回路の配線が形成可能な銅導体ペーストが用いられる傾向にあることは周知の事実である。銅導体ペーストは銅粉末とガラスフリットとをビヒクル中に分散させてなるものである。

【0003】 ここに、銅粉末は焼成時に焼結することで導体厚膜を形成するものであり、これまで導体ペースト用の銅粉末としては粒度 $0.3\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ の銅粉末が用いられている。ガラスフリットはこの導体厚膜を基板に接着させる作用があり、焼成時に溶解して銅粉末間から基板界面へ流動することで銅厚膜を基板に接合させている。すなわち、ガラスフリットが基板上に突起状に固着することで銅厚膜と機械的な噛み合わせによるアンカー結合をしているのである。ビヒクルは銅粉末とガラスフリットをペースト化して印刷可能にするための有機液体媒体であり、樹脂を溶剤に溶解したものであるため焼成時に揮発・燃焼して焼失する。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前述したように銅導体ペーストの特徴は銅の優れた電気的特性から例えば線間距離 $75\mu\text{m}$ という微細回路の形成が可能であることであるが、得られる銅厚膜導体と基板との接着強度が充分でないためにマウント工程でのチップの取り付け歩留りが低く実用化には至っていない。すなわち、微細回路を形成するにはチップをはんだ付けする銅導体のパッド部も小さくする必要があるのであるが、パッド部の面積が減少すると基板との接着力もそれだけ低下するのでマウント工程においてチップが基板からはがれてしまうという

事態が起こり易くなってしまいチップの取り付け歩留りが低下するのである。

【0005】 したがって、銅厚膜導体による微細回路形成時におけるマウント工程でのチップの取り付け歩留りの向上には単位面積当りの銅導体の基板に対する接着強度を高くしなければならない。以上の点に鑑み、本発明は基板に対する接着強度の高い銅厚膜導体が形成可能な銅導体ペーストを提供することを目的とする。

## 【0006】

10 【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するため、本発明者は鋭意研究の結果、チップのマウント工程における歩留り低下原因を調べ、その際の銅厚膜の剥がれメカニズムについて次のような知見を得た。

(1) 銅導体ペーストを用いて基板上に形成された銅厚膜は、基板上に固着したガラスフリットにより結合されている。つまり、基板からガラスの突起物が銅厚膜内に食い込んだ構造になっており、銅厚膜はガラスにより基板と機械的な噛み合わせによるアンカー接合をしている。

20 【0007】 (2) 銅とガラスとでは熱膨張率が異なるので、ガラスの突起は銅厚膜によりタイトに締め付けられて、ガラス内には応力がかかっている。この結果、ガラス内にはクラックが発生・伝播しやすい状態になっているためかなり脆くなっている。このときに銅厚膜に垂直上方の引張力が加わるとガラスは容易に破壊するので銅厚膜が剥がれてしまう。

(3) したがって、銅厚膜の基板に対する接着強度を改善するには、ガラスに加わっている応力を緩和させることが有効である。

30 【0008】 かくして、銅粉末の粒度分布を調整して、厚膜の結晶構造を制御することにより基板との接着強度が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

40 【0009】 なお、従来にあっても、基板に対する接着強度を高めるため、2種類の粒度分布を持つ銅粉末を配合した導体ペーストが提案されている（特開平1-196192号公報）。しかしながら、上記公報開示の方法では、平均粒径 $1.2\mu\text{m}$ 以上である銅粉が30~60重量%と平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ 以下である銅粉70~40重量%とを混合して成るものであるが、実体的には平均粒径は高々 $3.4\mu\text{m}$ 程度であって、しかも剥離強度(DuPont法によるピール強度)も高々 $2.7\text{Kg}/4\text{mm}^2$ であって、本発明の目的を到底満足することはなく、その他の特性においても微細回路に使用するためには、充分な特性を有しているとはいえなかった。

50 【0010】 また、特開昭60-70746号公報には銅粒子として $10\mu\text{m}$ 以下の最大粒径および $2\sim4\mu\text{m}$ の平均粒径を有するものを使用することが開示されているが、これは好適な焼結、有機媒質の完全な燃焼および好ましいスクリーン印刷性を得るためであり、特定粒度分布の銅粉を二種組み合わせ使用することと基板に対する接着

強度改善との相関については何らの認識もない。

【0011】ここに、本発明は、導電粒子としての銅粉末を、ガラスフリットと共にビヒクル中に分散して成る導体ペーストであって、該銅粉末が粒径 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 未満の銅粉末が70重量%から90重量%と粒径 $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の銅粉末が30重量%から10重量%とからなることを特徴とする銅導体ペーストである。本発明の好適態様によれば、上記銅粉末100重量部に対し2重量部以下の金属酸化物が添加されてもよい。

【0012】

【作用】本発明の構成と作用をさらに具体的に説明する。本発明にかかる銅導体ペーストを用いて基板上に形成された銅厚膜は、基板上に固着したガラスフリットにより結合されている。つまり、基板からガラスの突起物が銅厚膜内に食い込んだ構造になっており、銅厚膜はガラスにより基板と機械的な噛み合わせによるアンカー接合をしているのである。しかしながら、すでに述べたように、かかる形態の接合であるため、ガラス内には応力がかかった状態となっている。そこで、本発明にあってはそのような応力を分散させるべく大径粒子と小径粒子との特定の組み合わせを採用するのである。

【0013】すなわち、本発明においては、銅粉末として粒径 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 未満の銅粉末が70重量%から90重量%および粒径 $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の銅粉末が30重量%から10重量%となるから銅粉末を用いることにより、銅厚膜内にボアを均一に分散させることによりガラスに加わる応力が緩和されるので接着強度が改善されるのである。粒径が $0.3\mu\text{m}$ 未満の銅粉末は著しく焼結収縮するので厚膜内に大きなクラックが入ってしまい、他方、粒径が $10\mu\text{m}$ を超える銅粉末は微細線の印刷ができない欠点があるので、使用が制限される。

【0014】一方、粒径 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 未満の銅粉末が90重量%を超え、あるいは粒径 $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の銅粉末が10重量%未満の銅粉末配合では緻密に焼結した厚膜になってしまうのでガラスに加わる応力が大きくなり上述の理由より接着強度は低下する。逆に、粒径 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 未満の銅粉末が70重量%未満、もしくは粒径 $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の銅粉末が30重量%を超える銅粉末配合では十分に焼結せずボアが存在率が多すぎて導電抵抗が高い上にハンダ濡れ性も悪く、さらに、銅厚膜上にハンダを濡らしてエージングした際にハンダのSnが銅厚膜内のボアを通して拡散してCu-Sn化合物を形成するので接着強度が低下するので好ましくない。

【0015】本発明に用いられる銅粉末の粒子形状は特に制限はないがスクリーン印刷性の点から球状に近いものが好ましい。また、銅粉末の表面状態についても制限はなく銅粉末の焼結を阻害しない程度に酸化していても、あるいは保存中に酸化進行を防ぐために防錆処理を施してあってもなら差し支えない。

【0016】本発明では公知のガラスフリットが使用可

能である。たとえば $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスに、亜鉛、アルミニウム、カドミニウム等の金属を加えたガラス系が使用可能である。なお、ガラスフリットの添加量が多ければ接着強度は増大する傾向にあるが、過剰のガラスフリットの添加は銅厚膜のハンダに対する濡れ性を著しく低下させるので適量添加する。好ましくは銅粉末100重量部に対して2重量%から5重量%である。本発明に用いられるビヒクルとしては公知のビヒクルが使用可能である。たとえば、アクリル樹脂もしくはセルロース樹脂をテルピネオール等の溶剤に溶解させたものを使用すればよい。

【0017】本発明にかかる銅導体ペーストにはエージングによる接着強度の低下を防ぐために金属酸化物を添加してもよい。そのような目的で添加される代表的な金属酸化物としては、酸化銅が挙げられる。その他酸化亜鉛、酸化カドミニウムのようなものであってもよい。なお、金属酸化物の過剰量の添加は銅粉末の焼結を阻害し、銅厚膜のハンダに対する濡れ性を著しく低下させるので適量添加しなければならない。好ましくは銅粉末100重量部に対して2重量%以下である。

【0018】本発明の導体ペーストはアルミナ等の全てのセラミックス基板に適用可能である。本発明にかかる銅導体ペーストの焼成温度は $600^\circ\text{C}$ から $950^\circ\text{C}$ であることが好ましい。 $600^\circ\text{C}$ 未満では銅粉末が焼結せず、 $950^\circ\text{C}$ を超えると銅粉末の焼結が進行し過ぎてボアが消滅した緻密な厚膜になるからである。本発明の導体ペーストの焼成雰囲気は一般に行われている窒素雰囲気で行うことができる。

【0019】

【実施例】本発明を具体的に実施例により説明する。表1の組成割合で調整した各導体ペーストを純度96%のアルミナ基板上にスクリーン印刷機で適当なパターンに印刷を行い、 $120^\circ\text{C}$ で10分間乾燥した後、窒素雰囲気中で、ベルト炉においてピーク $750^\circ\text{C}\times 10$ 分を含む1サイクル70分の条件で焼成を行い膜厚 $20\mu\text{m}$ の銅厚膜導体を得た。このようにして得られた各銅厚膜導体の導体特性評価を行った。

【0020】まず、導電性については、導体特性値の測定により評価した。具体的には4端子抵抗測定値および銅厚膜の線幅・膜厚値よりシート抵抗値を求めた。接着強度については、 $2\text{mm}$ 角の銅厚膜を $230\pm 3^\circ\text{C}$ の温度に維持した63%Sn-37%Pbハンダ槽に $3\pm 0.5$ 秒間浸漬した後、その上に $0.6\text{mm}$ φスズメッキ導線をハンダゴテにてハンダ付けした。スズメッキ導線を被膜端部より $1\text{mm}$ の位置で90度曲げて基板と垂直とし、基板を固定した状態で引張試験機により $10\text{cm}/\text{min}$ の速度でスズメッキ導線を引張り、スズメッキ導線が基板から剥がれたときの接着強度を測定した。接着強度は、ハンダ付け直後の値（初期強度）、および $150^\circ\text{C}$ で1000時間エージングした後の値（エージング強度）をそれぞれ測定した。

【0021】次に、ハンダ濡れ性については、焼成部品を230 ± 3℃の温度に維持した63%Sn-37%Pbハンダ槽に3 ± 0.5 秒浸漬し、4mm角の銅厚膜上に被着したハンダの被覆率を目視で測定した。測定結果を同じく表1に\*

\*まとめて示す。

【0022】

【表1】

		実 施 例								比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
結 晶 膜	粒径 3.7 μm ~ 5 μm 平均粒径 4.2 μm	78	74	78	82	88	90	78	90	88	94	86	84
	粒径 5 μm ~ 10 μm 平均粒径 8.1 μm	78	78	82	88	90	78	78	88	84	8	84	8
重 量 部	β-Sn/Pb-Sn-Pb-SiO <sub>2</sub> 系	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	酸化銅粉末	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ビニル 1,2,3,4-ジメチル-2,3,4-トリメチル-2,3,4-トリメチル-2,3,4-トリメチル	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
導 電 性	シート抵抗 (mΩ/□)	1.8	1.8	1.8	1.4	1.2	1.2	1.2	1.1	2.3	1.1	1.8	1.8
	判定	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
接 着 性	接 着 強 度 (kg/cm <sup>2</sup> )	4.1	4.5	4.8	4.7	4.3	4.2	4.0	4.2	3.2	3.2	3.1	3.1
	ハンダ濡れ性 (kg/cm <sup>2</sup> )	3.1	3.2	3.3	3.3	3.2	3.2	2.8	2.8	2.5	2.5	1.9	2.0
接 着 性	判定	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
	ハンダ濡れ性 (%)	85	100	100	100	100	100	100	100	85	100	88	100
接 着 性	判定	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
	総合評価	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

判定基準 導電率 : 2.0 mΩ/□ 未満を○、それ以上を×  
 接着強度 : 接着強度 4.0 kg/cm<sup>2</sup> 以上を○、それ未満を×  
 ハンダ濡れ性 : 85% 以上を○、それ未満を×

【0023】表1の結果からも分かるように、比較例1、2のように銅粉末の組み合わせが本発明の範囲を外れる場合には所期の特性は得られないことが分かる。特に、比較例2は粒径5 μm 以下の銅粒子を使用しており、これは前述の特開平1-196192号公報に開示された導体ペーストに相当するものであって、接着強度が十分でない。

【0024】

【発明の効果】本発明にかかる銅導体ペーストを用いて形成した銅厚膜導体は基板との接着強度ならびに導電性が高く、ハンダ濡れ性にもすぐれているので例えば75 μm という線間距離を持った微細回路の配線が可能となり、産業上極めて有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

H 01 L 23/12

H 05 K 1/09

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 8727-4E